



III-110 - EMISSÕES GASOSAS DE COMPOSTOS INORGÂNICOS ODORÍFEROS (H₂S E NH₃) LIBERADOS NO PROCESSO DE EVAPORAÇÃO DE LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO

Camila Rebelatto⁽¹⁾

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Débora Machado de Oliveira

Engenheira Sanitarista pela Universidade Federal do Mato Grosso (UFMT). Mestre e Doutoranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Bianca Damo Ranzi

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Armando Borges de Castilhos Jr.

Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC. Doutor em Gestão e Tratamento de resíduos pelo *Institut National des Sciences Appliquées* de Lyon, França. Pós Doutorado pela *Ecole Nationale Supérieure des Mines* de Paris – ISIGE/ENSM. Coordenador do Laboratório de Pesquisas em Resíduos Sólidos – LARESO/UFSC.

Endereço⁽¹⁾: Centro Tecnológico, Campus Universitário – Trindade - Florianópolis – SC – Brasil CP. 476 CEP 88.040-970 - Brasil - Tel.: (+55) 48-3721.7754 - Fax: (+55) 48 3234 6459 e-mail: mylabrazil@ig.com.br

RESUMO

Este estudo teve como objetivo analisar os efluentes gasosos de um sistema de evaporação de lixiviado em bancada, visando identificar e quantificar as emissões gasosas de compostos inorgânicos odoríferos (H₂S e NH₃). Para realização dos experimentos, utilizou-se um aparato experimental para aquecimento do lixiviado a temperatura controlada de 100°C. Em cada ensaio foi realizada a coleta dos gases com o auxílio de uma bomba à vácuo, com fluxo constante (120 L.h⁻¹) durante um período de duas horas. A captura do H₂S e do NH₃ foi realizada pelo método de absorção, onde uma solução de Cloreto de Mercúrio (HgCl₂ 4.g.L⁻¹) foi usada para capturar o sulfeto de hidrogênio, e uma solução de ácido clorídrico (HCl 0,1 M) para captura da amônia. Os compostos odorantes do estudo em questão foram avaliados através de técnicas de análises físico-químicas. O potencial odorante dos gases de evaporação foi avaliado por meio de análises olfatométricas. Os resultados obtidos para diferentes lixiviados de aterros sanitários indicam que as concentrações de H₂S não foram significativas, porém altas concentrações de NH₃ foram detectadas nos gases evaporados (100 – 2.300 mg/m³). Nos ensaios realizados com ajuste de pH para 4 no lixiviado antes de submetê-lo ao processo de evaporação, foi possível impedir a liberação de NH₃ para a fase gasosa. As concentrações odorantes reportada para os gases liberados pelo processo de evaporação dos lixiviados, sem ajuste de pH, mostraram ser superiores a 800 UO/m³.

PALAVRAS-CHAVE: Amônia; Aterro sanitário; Evaporação; Lixiviado; Odor; Sulfeto de hidrogênio.

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o tratamento dos lixiviados de aterros sanitários tem recebido uma crescente atenção por parte dos pesquisadores. Em geral, o tratamento de lixiviado é dificultado devido a sua alta concentração de N-NH₃ e substâncias húmicas. Além disso, processos biológicos convencionais e processos físico-químicos em geral não reduzem a carga orgânica em níveis adequados para o lançamento direto em corpos receptores.

Frente às limitações dos sistemas convencionais de tratamento de lixiviado, a tecnologia de evaporação vem sendo apresentada como uma solução para o tratamento combinado do lixiviado e do biogás em aterros sanitários. Porém, poucas informações científicas têm sido publicadas sobre evaporação ou destilação de lixiviados.

Segundo MARKS et al. (1994), no processo de evaporação, se o lixiviado apresenta baixa quantidade de ácidos orgânicos voláteis, para um efetivo tratamento é necessário somente uma evaporação ácida. Enquanto que lixiviado com alta concentração de amônia e ácidos orgânicos voláteis requerem duas etapas; um ajuste

ácido seguido de um ajuste alcalino. Se compostos orgânicos voláteis não iônicos estiverem presentes no efluente, então, faz-se necessário um pré-tratamento, como por exemplo, *air stripping* para obter-se uma qualidade aceitável de tratamento.

A evaporação de lixiviado requer um rigoroso controle dos efluentes gasosos a serem lançados na atmosfera, pois o aquecimento do lixiviado favorece o desprendimento de muitos compostos orgânicos e inorgânicos que podem vir a se constituir uma fonte de poluição atmosférica com implicações à saúde humana e ao meio ambiente.

Os compostos de enxofre podem ser tóxicos e irritantes para os olhos e vias respiratórias, mesmo a baixas concentrações, podendo ocasionar náuseas, dores de cabeça, irritação nos olhos nariz e garganta e problemas respiratórios, dentre outros sintomas. Por sua vez, A amônia apresenta um odor de forte intensidade, mascarando muitas vezes outros compostos odorantes que estejam presentes na atmosfera. Tanto a amônia como o sulfeto de hidrogênio constituem-se em moléculas olfativas importantes na geração de maus odores (ATSDR, 1990).

Devido a esta problemática, este trabalho foi proposto com o objetivo de avaliar as implicações ambientais e à saúde humana de um sistema de evaporação de lixiviado em bancada, enfocando o aspecto da emissão de poluentes gasosos. Os compostos inorgânicos de Sulfeto de Hidrogênio (H_2S) e Amônia (NH_3) foram analisados nos gases liberados em um sistema de evaporação em bancada.

MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de lixiviados foram coletadas em dois aterros sanitários localizados no estado de Santa Catarina. As amostras de lixiviado foram submetidas ao processo de aquecimento controlado à temperatura de 100 °C, durante duas horas e os gases emitidos foram capturados em soluções absorventes específicas para retenção dos compostos inorgânicos pesquisados: Amônia e sulfeto de hidrogênio.

Os equipamentos e materiais necessários para a realização deste experimento foram basicamente: a) uma chapa elétrica com controle de temperatura; b) 1 balão volumétrico com capacidade para 3 litros; c) 5 frascos lavadores de gases, dreschel; d) uma bomba à vácuo; e) um medidor de fluxo digital; f) mangueiras de silicone; e g) solução absorvente de $HgCl_2$ (4 g.L⁻¹) e solução absorvente de HCl (0,1 M).

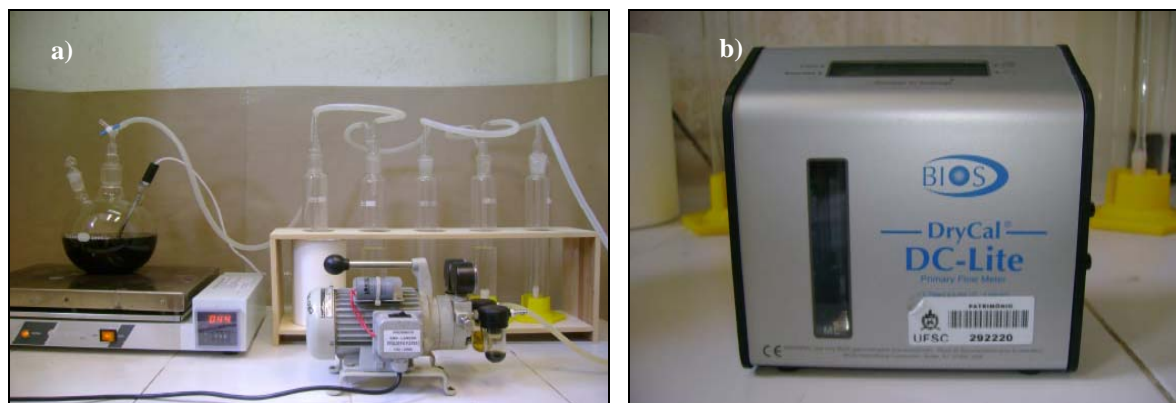


Figura 1. Aparato experimental para coleta dos gases de evaporação e medidor de fluxo digital DryCal

A figura 1-a mostra o aparato experimental montado para coleta dos gases de evaporação: Um balão volumétrico em vidro (3L) com 3 aberturas superiores, uma chapa elétrica com termostado acoplado para ajuste de temperatura, cinco frascos dreschel conectados em série contendo as soluções absorventes e uma bomba à vácuo.

O procedimento experimental consistiu em aquecer o lixiviado até a temperatura de 100°C e por meio da bomba à vácuo conduzir os gases gerados para os frascos lavadores de gases, tipo dreschel. A seqüência das soluções nos frascos lavadores de gases foi assim definida: 1º) frasco vazio, atuando como condensador; 2º) 250 mL de solução de HCl 0,1 M; 3º) frasco vazio, visando impedir contaminação das soluções por refluxo; 4º) 250 mL de solução de $HgCl_2$ (4 g.L⁻¹); e 5º) vazio, atuando como condensador.



Antes de cada experimento a bomba a vácuo teve seu fluxo calibrado, com um bolhômetro digital para uma vazão de 120 L.h⁻¹ (figura 1-b). Foram realizados 14 experimentos com duração de 2 h. cada, nos quais foram avaliados dois tipos de lixiviados denominados neste trabalho como A e B. “Lixiviado A” considerado fraco, proveniente de aterro sanitário com mais de 10 anos de operação, e “Lixiviado B” considerado forte, proveniente de aterro sanitário com menos de cinco anos de operação. Avaliou-se também os efeitos do ajuste de pH (com HCl 2N para pH = 4) nos gases evaporados para os dois lixiviados. A tabela 1 mostra o número de experimentos realizados em cada uma das condições avaliadas.

Tabela 1. Resumo dos experimentos realizados.

Aterro Sanitário	Fase Lixiviado	Número amostras analisadas		
		pH Normal	pH ajustado	Total
Lixiviado A (fraco)	Metanogênica Estável	6	4	10
Lixiviado B (forte)	Metanogênica Instável	2	2	4
				14

Para as análises das concentrações de H₂S na solução de HgCl₂, utilizou a metodologia proposta por Maris & Laplanche (1994), baseada no princípio de precipitação dos compostos de enxofre na forma de sulfetos e quantificação por gravimetria, utilizando membrana de acetato com porosidade de 0,45 µm previamente seca em estufa a 105°C entre 14 a 16 horas. A equação 1 foi utilizada para cálculo da concentração de H₂S nos gases evaporados.

$$C_{H_2S}(mg/m^3) = \frac{m(mg) * 32(g/mol)}{326(g/mol) * V(m^3)} \quad (1)$$

Sendo:

C: concentração de H₂S (mg/m³);

m: massa do precipitado obtido em 250 ml de HgCl₂;

V: volume do gás que passou na solução de cloreto de mercúrio;

32: massa molecular do enxofre;

326: massa do precipitado sulfeto de mercúrio (HgS) por mol de cloreto de mercúrio.

Para as análises da concentração de amônia na solução absorvente de HCl 0,1 M, utilizou-se a metodologia 4500-NH₃, Método Titulométrico descrita no Standard Methods (1995), que consiste na destilação e posterior titulação com H₂SO₄. A equação 2 foi utilizada para cálculo da concentração de NH₃ nos gases evaporados.

$$C_{NH_3}(mg/m^3) = \frac{m(mg)}{V(m^3)} \quad (2)$$

Sendo:

C: concentração de H₂S (mg/m³);

m: massa de amônia obtida em 250 ml de HCl (0,1 M);

V: volume de gás que passou na solução de ácido clorídrico.

A avaliação olfatométrica dos gases foi realizada na Unidade de Análise de Olfatometria pertencente ao Laboratório de Controle da Qualidade do Ar (LCQAr/UFSC), seguindo as recomendações da norma francesa AFNOR – X- 43-101 (1986). Os gases foram coletados com o auxílio de uma bomba de diafragma e sacolas Tedlar® com capacidade de armazenamento de 60L (Figura 2-a). A análise olfatométrica foi realizada em um equipamento denominado olfatômetro de diluição dinâmica da marca Odile, da Odotech versão 2000.

Para realizar a avaliação olfatométrica foi selecionado um júri composto de 6 pessoas (Figura 2-b). As amostras foram utilizadas diretamente, sem nenhuma diluição previa. Através deste ensaio determinou-se o limite de percepção da amostra individual, chamada aqui de concentração odorante expressa em UO/m³ (Unidades de Odor por metro cúbico). Neste trabalho foram realizadas apenas duas análises olfatométrica, sendo uma para cada ensaio de evaporação realizada para os lixiviados A e B, referente às evaporações realizadas em pH normal.

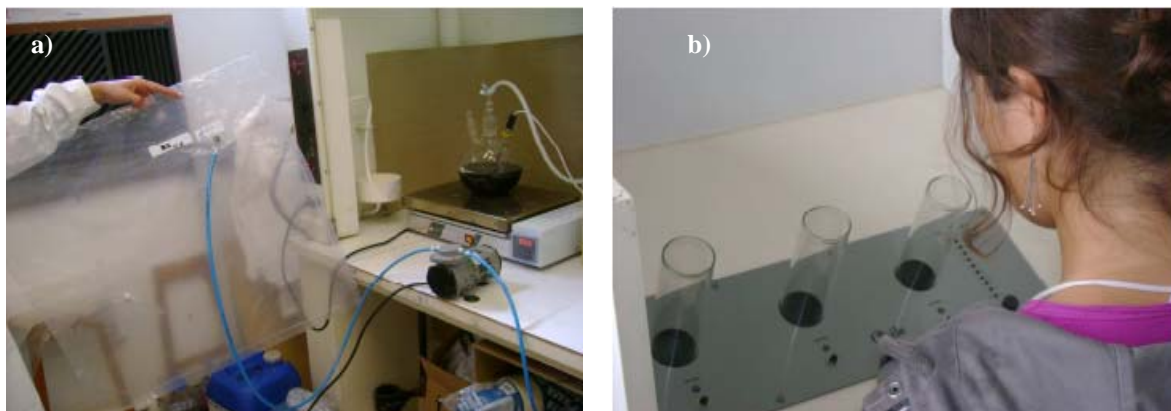


Figura 2. Coleta de gases de evaporação para análise e membro do júri olfatométrico

RESULTADOS

Antes de iniciar as análises nos gases evaporados, uma caracterização dos lixiviados A e B foram realizadas conforme apresentado na tabela 2.

Tabela 2. Caracterização físico-química dos lixiviados A (fraco) e B (forte).

Parâmetros físico-químicos	Lixiviado A (fraco)	Lixiviado A (fraco)	Lixiviado B (forte)	Lixiviado A (fraco)
pH	8,63	8,95	7,70	8,14
Temperatura (°C)	25	23	26	26
Condutividade (µS/cm)	14	17	19	16
DQO (mg.L-1)	2.198	2.684	3.430	3.540
DBO ₅ (mg.L-1)	280	800	1.250	1.140
Razão DBO ₅ /DQO	0,13	0,30	0,36	0,32
Nitrogênio NTK (mg.L-1)	940	1.580	986	1.140
N - Amoniacal (mg.L-1)	890	857	918	1.008
N – Orgânico (mg.L-1)	50	722	68	132
Razão N-Amoniacal/N-NTK	0,95	0,54	0,93	0,88
Alcalinidade (mg.L-1 CaCO ₃)	23.000	23.000	-	-
Sólidos Totais (mg.L-1)	7.460	8.268	830	7.900

Os ensaios de caracterização físico-química nas duas amostras de lixiviado indicam que tanto o lixiviado A como B encontram-se em estado avançado de degradação, como pode ser observado pelos baixos valores de DQO e DBO₅. A razão DBO₅/DQO indica ainda que no estágio de degradação em que se encontram os lixiviados A e B, restam apenas 30% da matéria orgânica biologicamente degradável. Outra informação importante que pode ser observada na tabela é a elevada concentração de N-amoniacal em relação ao N-NTK. Todas estas características são típicas de lixiviados com grau elevado de degradação.

O resultado do potencial de emissão dos gases no sistema de evaporação de lixiviado resultou em uma elevada concentração de N-amoniacal. Os resultados da concentração de amônia obtidos para os dois lixiviados podem ser observados na tabela 3.

Tabela 3. Resumo dos resultados obtidos para as emissões de amônia.

Lixiviado	pH	n	Emissões de Amônia (mg/m3)			
			Média	Desv. Padrão	Mínimo	Máximo
A (fraco)	4	4	15,3	16,4	2,8	39,4
A (fraco)	8,5 - 9	5	922,4	636,1	99,2	1727,2
B (forte)	4	2	19,0	19,3	5,4	35,0
B (forte)	7,7	2	1554,6	956,9	877,9	2231,2



Conforme pode ser observado na tabela 3, a evaporação de lixiviado resulta na liberação de altas concentrações de amônia para a fase gasosa, isto se dá em virtude de que o pH de lixiviado, normalmente alcalino na fase metanogênica, favorece a presença da amônia na forma não ionizada (NH_3) e, portanto mais volátil.

O ajuste de pH para nível 4 nos lixiviados, antes do processo de evaporação, resultou na redução significativa das emissões de amônia, porém vale ressaltar que mesmo com o ajuste, algumas concentrações ultrapassaram o limite de tolerância de 14 mg/m³ estabelecido pela NR 15 para exposição ocupacional para um regime de trabalho de 48 h/semana.

Observa-se na figura 3, que a emissão de amônia da fase líquida para a gasosa foi em torno de 1 a 2% em massa, quando o ajuste de pH para 4,0 foi realizado. Em contrapartida, a emissão de amônia nos ensaios de evaporação realizados com pH normal foi em média de 16% para o lixiviado A (Fraco) e 27% para o Lixiviado B (Forte).

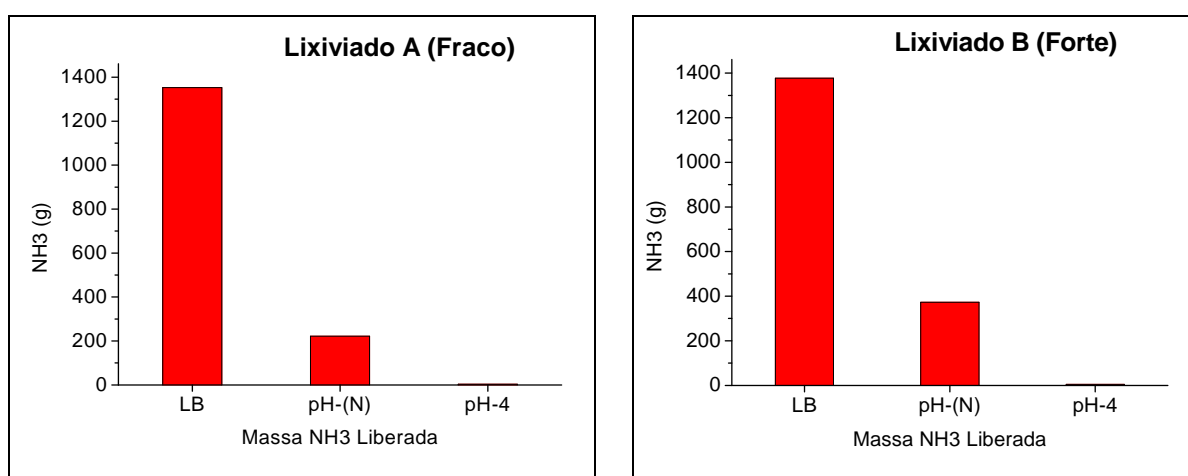


Figura 3. Gráfico de Colunas da massa em gramas (g) de amônia no lixiviado bruto e liberada no processo evaporação no lixiviado A e B

Apesar da elevada concentração de amônia, não foi detectada a presença de Sulfeto de Hidrogênio pelo método de absorção proposto. Para confirmar os resultados obtidos pelo método de absorção com solução de cloreto de mercúrio à 4g.L⁻¹, fez-se a coleta do gás evaporado em um saco Tedlar® e posterior análise em equipamento portátil de medição de gases (Figura 4).



Figura 4. Sistema de coleta e análise dos gases em medidor portátil XAM-7000 Dräger

Os resultados confirmaram que as concentrações de H₂S encontravam-se abaixo do limite de detecção do aparelho (1 ppm). Por outro lado, confirmaram a elevada concentração de amônia, a qual ultrapassou o limite



máximo de detecção deste gás no sensor eletroquímico (100 ppm) do equipamento portátil XAM-7000 Dräger.

Quanto aos resultados da concentração odorante observada para os dois lixiviados observou-se concentrações elevadas acima de 800 UO/m³. Na tabela 3 observa-se os valores de UO/m³ calculados pela metodologia proposta pelas normas PROBIT, ASTM E679-91 e Pr EN13725.

Tabela 4. Concentração odorante dos gases liberados pelo aquecimento do lixiviado.

Método Normalizado	Concentração Odorante (UO/m ³)	
	Análise 1 (Lixiviado A - Fraco)	Análise 2 (Lixiviado B - Forte)
ASTM E679-91	817	9.807
PROBIT	810	12.860
Pr EN13725	827	9.907

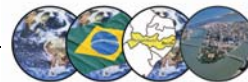
Entre as duas amostras analisadas, observou-se que o lixiviado do aterro B apresentou uma concentração odorante bem superior à do lixiviado do aterro A. Esta diferença de concentração odorante pode ser justificada, em parte, em função da idade dos aterros sanitários. No caso, o aterro sanitário B, tem apenas 5 anos de operação, enquanto que o aterro sanitário A já possui 15 anos de operação.

Vieira (2007) em seu estudo sobre o potencial odorante dos gases em aterros sanitários referiu-se ao perfil odorante do sistema de tratamento dos lixiviados como a área de maior potencial de incômodos olfativos em aterros sanitários, reportando uma concentração odorante de 4.892 UO/m³, intensidade muito forte, hedonicidade considerada insuportável e caráter associado a odor de peixe.

Tomando como referência este estudo, as concentrações odorantes encontradas neste trabalho, ainda que apenas em caráter exploratório, comprovam que os vapores liberados pela evaporação de lixiviado podem se constituir em uma fonte potencial de incômodos olfativos, caso os gases não sejam efetivamente tratados.

CONCLUSÃO

Os resultados desta pesquisa revelam que o processo de evaporação de lixiviado pode tornar-se uma fonte de poluição atmosférica e de incômodos olfativos, caso o processo não seja devidamente operado. Expressivas concentrações de amônia foram emitidas nos ensaios de evaporação de lixiviado realizados com pH normal (7 - 9), os quais oscilaram entre 99,17 mg/m³ a 2.231,25 mg/m³. O ajuste de pH no lixiviado para 4,0 resultou em uma redução significativa das emissões de amônia para concentrações inferiores a 40 mg/m³. Porém, vale ressaltar que mesmo com o ajuste algumas concentrações ultrapassaram o limite de tolerância de 14 mg/m³ estabelecido pela NR 15 para exposição ocupacional para um regime de trabalho de 48 h/semana. O ajuste do pH para 4,0 também não favoreceu a emissão de sulfeto de hidrogênio, o qual não foi detectado em nenhum dos 14 ensaios realizados. A metodologia utilizada para detecção de sulfeto de hidrogênio (método gravimétrico) não se mostrou eficiente para identificação de pequenas concentrações nos ensaios realizados, recomenda-se em estudos futuros a escolha de uma metodologia mais sensível com detecção de concentrações de H₂S à nível de ppb. As concentrações odorantes dos gases de evaporação do lixiviado foram consideradas extremamente fortes (12.860 UO/m³ PROBIT) como foi o caso dos gases de evaporação do lixiviado do aterro B. Recomenda-se em estudos futuros avaliar a correlação da concentração dos compostos odorantes (NH₃, Mercaptanas, H₂S e COVs) nas variações da concentração odorante determinada por olfatometria. Com base nesta análise preliminar, conclui-se que nos processos de evaporação de lixiviado há necessidade de pleno controle operacional dos gases e vapores liberados para a atmosfera a fim de garantir que as concentrações mantenham-se dentro dos limites estabelecidos pela legislação de forma a zelar pela saúde da população e do meio ambiente.



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ATSDR. (1990). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Landfill Gas Primer. Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services.
2. MARIS, C.; LAPLANCHE, A. (1994). Analyse globale des mercaptanas et de l'hydrogène sulfurédans l'air par gravimétrie. Rapport de recherche n° 1, Juin.
3. MARKS, L.A.; LUTHY, G.R.; DIWEKAR, M.U. Semi-Continuous Evaporation Model for Leachate Treatment Process Evaluation. Environmental Progress.Vol. 13, no. 4. 1994.
4. OLIVEIRA S. A., ALVES M. E., CAMPOS P. V., TAVARES M. T. (2005). Emissões fugitivas de compostos inorgânicos odoríferos (H_2S e NH_3) de uma lagoa de armazenamento de chorume em aterro sanitário. LAQUAM. 28a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química. Poços de Caldas, Brasil.
5. VIEIRA, F. J. (2007). Avaliação de odores em aterros sanitários. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal de Santa Catarina.